

## PRODUCTION OF LYSINE

**Publication number:** JP60139656

**Publication date:** 1985-07-24

**Inventor:** KANEKO TETSUYA; SAEKI MASARU; TANAKA KIYOSHI; KAWAKITA TETSUYA

**Applicant:** AJINOMOTO KK

**Classification:**



**- international:** C07C227/40; C07C67/00; C07C227/00; C07C227/28; C07C229/26; C12P13/08; C07C67/00; C07C227/00; C07C229/00; C12P13/00; (IPC1-7): C07C99/12; C07C101/24

**- european:** B01D13/00D; C12P13/08

**Application number:** JP19830248947 19831227

**Priority number(s):** JP19830248947 19831227

**Also published as:**

 US4601829 (A1)  
 FR2557104 (A1)

**Report a data error here**

### Abstract of JP60139656

**PURPOSE:** Lysine is eluted with ammonia from the cationic ion-exchange resin adsorbing it, then the solution is concentrated with a reverse osmotic membrane and the objective lysine is obtained therefrom in high yield in need of low energy under good environmental reservation. **CONSTITUTION:** Lysine is eluted from the cationic ion-exchange resin with aqueous ammonia and the eluate is concentrated by means of a reverse osmotic membrane under a pressure of 20-60kg/cm<sup>2</sup> at 30-60 deg.C to obtain the objective compound. The ammonia which passes through the reverse osmotic membrane together with water is recovered in the form of aqueous ammonia without vaporization and used for regeneration of the resin or as an eluant of lysine.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 07 C 101/24  
99/12

識別記号

庁内整理番号

6956-4H

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 リジン製造法

⑯ 特 願 昭58-248947

⑰ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑱ 発 明 者	金 子 哲 也	川崎市川崎区観音2-20-8
⑱ 発 明 者	佐 伯 賢	藤沢市辻堂6226
⑱ 発 明 者	田 中 清	東京都台東区上野1-16-2
⑱ 発 明 者	川 喜 田 哲 哉	横浜市金沢区六浦3-31-23
⑱ 出 願 人	味の素株式会社	東京都中央区京橋1丁目5番8号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リジン製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) リジンを吸着したカチオン交換樹脂からアンモニア水を樹脂溶離剤として用いて得られたリジン含有溶離液を逆浸透膜によって濃縮し、濃縮液からリジンを回収することを特徴とするリジン製造法。

(2) 逆浸透膜透過液中のアンモニアを次回操作の樹脂再生剤または溶離剤として循環利用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、リジンを吸着したカチオン交換樹脂からアンモニア水でリジンを溶離回収する方法において、リジン含有溶離液を逆浸透膜によって濃縮し、リジンを分離回収する方法、また、逆浸透膜を水とともに透過したアンモニアを回収し、次回操作のリジン溶離剤または再生剤として、循環

利用するリジン製造法に関する。

リジンは飼料としてその重要性が大きいアミノ酸であって、主として発酵法により製造されている。

従来、リジン発酵液の処理法としては、強酸性陽イオン交換樹脂を使用する方法が一般に用いられている。この方法は例えば、アンモニウム型の如き塩型の陽イオン交換樹脂に一定pHに調整したリジン発酵液を接触させてリジンを吸着させた後、アンモニア水等の安価な溶離剤を用いてリジンを溶離させるものである。

樹脂溶離液からリジンを回収する方法としては、減圧下加熱して濃縮した後に、酸を添加して中和を行い、リジンの鈣酸塩(例えば、リジン塩酸塩、リジン硫酸塩)を晶析、分離する方法が知られている。この方法において、濃縮の際に生成する蒸気はアンモニアを含有しており、これを冷却装置にて凝結回収した希アンモニア水は、必要に応じて、樹脂の再生、溶離の水押し等に循環利用することは可能であった。

しかしながら、この方法において、実用上の濃縮速度を得るためには加熱を必要とし、蒸発温度までの顕熱以外に蒸発に要する潜熱を必要とするため、対象溶液の液量が多い場合には、蒸気による膨大な熱エネルギーを必要とする欠点を有していた。さらに、加熱の際にリジンと他の不純物と反応がおこり、液の褐変、リジンの分解など品質の低下、収率の低下をきたすことは避けられない事象であった。

一方、環境保全の見地からみると、発生するアンモニア蒸気は有毒であり、冷却装置による回収は完全ではなく、大気への放出を防ぐためには、酸液による吸収または流水による捕捉等の手段を講じているが、排水としての窒素含有率規制、出規制を守るために多大な経費を必要としていた。

本発明の目的は、リジン含有樹脂溶離液から濃縮によりリジンを回収する工程において、低エネルギーかつ収率よくリジンを製造し、かつ、環境保全も容易であるところの新規な方法を提供することにある。

物を用いて反応させたL-および/またはD-リジンの生成反応液をも言う。樹脂溶離液には、このようなリジン発酵液をそのままもしくは除菌した後、陽イオン交換樹脂に吸着させた後、アンモニア水を用いて溶離したのも当然含まれる。そのようなリジン発酵液のリジンの濃度は希薄であってもさしつかえないが、不溶物が存在する場合は伊過などによって取り除いておくことが望ましい。

本発明の方法においてカチオン交換樹脂に吸着されているリジンは、上に述べたような発酵法由来のものに限られず、合成法由来のものでもよいことはもちろんである。カチオン交換樹脂へのリジンの吸着方法はいずれの方法によってもよく、またカチオン交換樹脂にも特別の制限はない。リジンを吸着したカチオン交換樹脂からのアンモニア水を用いるリジンの溶離も適宜の方法によればよい。アンモニア水には溶離の補助材として塩安、硫酸等のアンモニウム塩を加えてもよい。これらは、いずれも当業者に自明のことからである。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく種々研究の結果、アンモニア溶離によるリジン含有液を逆浸透膜で処理することにより、低エネルギーかつ効率よく濃縮を行ない、かつ透過してくるアンモニアを蒸気化する事なく直接希アンモニア水として回収し、再度樹脂の再生もしくはリジンの溶離剤として循環利用できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、例えば、リジン発酵液から樹脂処理を行なってリジンを回収する方法において、樹脂溶離剤としてアンモニア水を用いたリジン含有溶離液を逆浸透膜による濃縮を行い、水と共に膜を透過してくるアンモニアを回収し、循環利用することを特徴とするリジンの製造法である。

因みに、ここでいう発酵液とは、例えば、炭素源としてビートモラセス、ケインモラセス、スターチ、グルコースあるいはこれらの混合物を用いた培地において、微生物を用いて発酵させたL-リジンの発酵プロセスのみならず酵素もしくは微生物

逆浸透膜は、現在国内外で実用化されているもので良いが、アルカリ性で耐性のあるものを用いる。例としてはポリエーテル/アミド、ポリアクリロニトリル、ポリベンゾイミダゾロン、芳香族アミドなどの材質があげられる。逆浸透膜の形状としては、平膜、管状型、スパイラル型、ホローファイバー型などが市販されているが、そのいずれでも良い。膜の性能としては、食塩阻止率90%以上のもの、好ましくは95%以上のものを用いる。

逆浸透膜濃縮を行う際の処理圧力、処理温度は、その膜材質及びモジュール構造の制限範囲内でできるだけ高い方が望ましいが、他に制限はない。通常圧力20-60kg/cm<sup>2</sup>、温度30-60℃で行なり。濃縮倍率は対象液の浸透圧と膜材質及びモジュール構造の限界圧力で決定される点まで濃縮すればよく、必要に応じて、若干の減圧濃縮を行えば、簡単にリジンの晶析に供する濃縮倍率を得る事ができる。

膜を透過した水及びアンモニアは、そのまま

しかしながら、この方法において、実用上の濃縮速度を得るためには加熱を必要とし、蒸発温度までの顕熱以外に蒸発に要する潜熱を必要とするため、対象溶液の液量が多い場合には、蒸気による膨大な熱エネルギーを必要とする欠点を有していた。さらに、加熱の際にリジンと他の不純物と反応がおこり、液の褐変、リジンの分解など品質の低下、収率の低下をきたすことは避けられない事象であった。

一方、環境保全の見地からみると、発生するアンモニア蒸気は有害であり、冷却装置による回収は完全ではなく、大気への放出を防ぐためには、酸液による吸収または流水による捕捉等の手段を講じているが、排水としての窒素含有率規制、出規制を守るために多大な経費を必要としていた。

本発明の目的は、リジン含有樹脂溶離液から濃縮によりリジンを回収する工程において、低エネルギーかつ収率よくリジンを製造し、かつ、環境保全も容易であるところの新規な方法を提供することにある。

物を用いて反応させたレーホ及び／またはD-リジンの生成反応液をも言う。樹脂溶離液には、このようなリジン発酵液をそのままもしくは除菌した後、陽イオン交換樹脂に吸着させた後、アンモニア水を用いて溶離したものが当然含まれる。そのようなリジン発酵液のリジンの濃度は希薄であってもさしつかえないが、不溶物が存在する場合は伊過などによって取り除いておくことが望ましい。

本発明の方法においてカチオン交換樹脂に吸着されているリジンは、上に述べたような発酵法由来のものに限られず、合成法由来のものでもよいことはもちろんである。カチオン交換樹脂へのリジンの吸着方法はいずれの方法によってもよく、またカチオン交換樹脂にも特別の制限はない。リジンを吸着したカチオン交換樹脂からのアンモニア水を用いるリジンの溶離も適宜の方法によればよい。アンモニア水には溶離の補助材として塩安、硫酸等のアンモニウム塩を加えてもよい。これらは、いずれも当業者に自明のことからである。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく種々研究の結果、アンモニア溶離によるリジン含有液を逆浸透膜で処理することにより、低エネルギーかつ効率よく濃縮を行ない、かつ透過してくるアンモニアを蒸気化する事なく直接希アンモニア水として回収し、再度樹脂の再生もしくはリジンの溶離剤として循環利用できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、例えば、リジン発酵液から樹脂処理を行なってリジンを回収する方法において、樹脂溶離剤としてアンモニア水を用いたリジン含有溶離液を逆浸透膜による濃縮を行い、水と共に膜を透過してくるアンモニアを回収し、循環利用することの特徴とするリジンの製造法である。

因みに、ここでいう発酵液とは、例えば、炭素源としてビートモラセス、ケインモラセス、スターチ、グルコースあるいはこれらの混合物を用いた培地において、微生物を用いて発酵させたレーリジンの発酵プロセスのみならず酵素もしくは微生物

逆浸透膜は、現在国内外で実用化されているもので良いが、アルカリ性で耐性のあるものを用いる。例としてはポリエーテル／アミド、ポリアクリロニトリル、ポリベンゾイミダゾロン、芳香族アミドなどの材質があげられる。逆浸透膜の形状としては、平膜、管状型、スパイラル型、ホローファイバー型などが市販されているが、そのいずれでも良い。膜の性能としては、食塩阻止率90%以上のもの、好ましくは95%以上のものを用いる。

逆浸透膜濃縮を行う際の処理圧力、処理温度は、その膜材質及びモジュール構造の制限範囲内でできるだけ高い方が望ましいが、他に制限はない。通常圧力20-60kg/cm<sup>2</sup>、温度30-60℃で行なう。濃縮倍率は対象液の浸透圧と膜材質及びモジュール構造の限界圧力で決定される点まで濃縮すればよく、必要に応じて、若干の減圧濃縮を行えば、簡単にリジンの品析に供する濃縮倍率を得る事ができる。

膜を透過した水及びアンモニアは、そのまま

たは必要に応じて液体アンモニアを調えて濃度を調整した後、再度樹脂工程へリサイクルし、樹脂の再生、洗浄または溶離剤として用いることができる。従来、逆浸透膜を水とともに透過してくるものを本発明におけるように、これを利用した例は知られていない。

濃縮液からのリジンの回収は、通常の方法でよく、例えば塩酸などの鉱酸を加え、濃縮又は冷却晶析を行うことにより、飼料用として満足しうるリジンの鉱酸塩として回収することができる。

以下、実施例にて説明する。

#### 実施例 1

ビートモラセスを炭素源とし、硫酸アンモニウムを窒素源とするリジン発酵液に 9.8 多硫酸を添加して pH 2 とし、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化成工業株式会社 BK-1B、アンモニア型）に通液した。

吸着後、水洗、逆洗を行い、次に 3.4 多アンモニア水で溶離を行い、樹脂溶離液 300 ml を得た。この時のリジン濃度は 7.0 多 (w/w) でありアンモニア濃度は 1.8 多 (w/w) であり、pH は 10.0 であつた。

で、樹脂吸着及び溶離を行い、樹脂溶離液 300 ml を得た。この時のリジン濃度は 7.1 多 (w/w) であり、アンモニア濃度は 1.8 多 (w/w) であり、pH は 10.1 であつた。

この溶離液を前記と同様の条件で逆浸透濃縮を行い、24 時間濃縮で濃縮倍率が 3.0 倍になったところで濃縮液 9.8 ml 及び透過液 19.9 ml を採取し、分析したところ表 2 の結果を得た。

表 2

	リジン濃度 多 (w/w)	アンモニア濃度 多 (w/w)	pH
透過液	0.2	0.2	10.6
濃縮液	21.1	5.0	9.8

すなわち、アンモニアの阻止率 91 多、リジンの阻止率 98 多であり、他の陽イオン ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) は 99 多以上阻止されていた。

一連の実験で使用したエネルギーは、液の保温、液の循環及び加圧エネルギーのみであり、省エネ

た。

この溶離液を帝人株式会社製逆浸透膜 PBIL TL-198 (平膜型、 $0.0025 m^2$ 、材質ポリベンツイミダゾロン) を装架した逆浸透装置により温度 40℃、圧力  $40 kg/cm^2$  で 25 時間濃縮を行った。

濃縮倍率 3.1 倍になった所で、濃縮液 9.5 ml 及び透過液 20.1 ml を採取し、分析したところ、表 1 の結果を得た。

表 1

	リジン濃度 多 (w/w)	アンモニア濃度 多 (w/w)	pH
透過液	0.2	0.2	10.5
濃縮液	21.6	5.2	9.9

すなわち、アンモニアの阻止率は 92 多、リジンの阻止率は 98 多であり、他の陽イオン ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) は 99 多以上阻止されていた。

この透過液に水と液体アンモニアを加え、再び 3.4 多アンモニア水を調製し、前記と同様の方法

ルヤーに多大の貢献ができると同時に、従来、濃縮工程において発生するアンモニア蒸気及びアンモニア含有排水をゼロにする事ができた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の方法で得られたリジン発酵液を用い、同様に吸着を行い、3.4 多アンモニア水及び 10.5 多塩化アンモニウム溶液の 1:1 (V) 混合液を用いて吸着リジンの溶離を行い、樹脂溶離液 300 ml を得た。この時のリジン濃度は 6.3 多 (w/w) であり、アンモニア濃度は 1.7 多 (w/w) であり、pH は 9.5 であつた。

この溶離液をデンマーク精糖株式会社製逆浸透膜 HB-95 (平膜型  $0.0025 m^2$ ) を装架した逆浸透装置により、温度 40℃、圧力  $40 kg/cm^2$  で 25 時間濃縮を行った。

濃縮倍率 3.5 倍になった所で、濃縮液 8.5 ml 透過液 21.3 ml を採取し分析したところ表 3 の結果を得た。

たは必要に応じて液体アンモニアを加えて濃度を調整した後、再度樹脂工程へリサイクルし、樹脂の再生、洗浄または溶離剤として用いることができる。従来、逆浸透膜を水とともに透過してくるものを本発明におけるように、これを利用した例は知られていない。

濃縮液からのリジンの回収は、通常の方法でよく、例えば塩酸などの鉱酸を加え、濃縮又は冷却晶析を行うことにより、飼料用として満足しうるリジンの鉱酸塩として回収することができる。

以下、実施例にて説明する。

#### 実施例 1

ビートモラセスを炭素源とし、硫酸アンモニウムを窒素源とするリジン発酵液に 9.8% 硫酸を添加して pH 2 とし、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化成工業㈱ SK-1B、アンモニア型）に通液した。

吸着後、水洗、逆洗を行い、次に 3.4% アンモニア水で溶離を行い、樹脂溶離液 300 ml を得た。この時のリジン濃度は 7.0% (w/w) でありアンモニア濃度は 1.8% (w/w) であり、pH は 10.0 であっ

た。樹脂吸着及び溶離を行い、樹脂溶離液 300 ml を得た。この時のリジン濃度は 7.1% (w/w) であり、アンモニア濃度は 1.8% (w/w) であり、pH は 10.1 であった。

この溶離液を前記と同様の条件で逆浸透濃縮を行い、24 時間濃縮で濃縮倍率が 3.0 倍になったところで濃縮液 9.8 ml 及び透過液 19.9 ml を採取し、分析したところ表 2 の結果を得た。

表 2

	リジン濃度 % (w/w)	アンモニア濃度 % (w/w)	pH
透過液	0.2	0.2	10.6
濃縮液	21.1	5.0	9.8

すなわち、アンモニアの阻止率 91%、リジンの阻止率 98% であり、他の陽イオン ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) は 99% 以上阻止されていた。

一連の実験で使用したエネルギーは、液の保温、液の循環及び加圧エネルギーのみであり、省エネ

た。

この溶離液を帝人㈱社製逆浸透膜 PBIL TL-198 (平膜型、 $0.0025 m^2$ 、材質ポリベンツイミダゾロン) を装架した逆浸透装置により温度 40℃、圧力 40 kg/cm<sup>2</sup> で 25 時間濃縮を行った。

濃縮倍率 3.1 倍になった所で、濃縮液 9.5 ml 及び透過液 20.1 ml を採取し、分析したところ、表 1 の結果を得た。

表 1

	リジン濃度 % (w/w)	アンモニア濃度 % (w/w)	pH
透過液	0.2	0.2	10.5
濃縮液	21.6	5.2	9.9

すなわち、アンモニアの阻止率は 92%、リジンの阻止率は 98% であり、他の陽イオン ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) は 99% 以上阻止されていた。

この透過液に水と液体アンモニアを加え、再び 3.4% アンモニア水を調製し、前記と同様な方法

ルザーに多大の貢献ができると同時に、従来、濃縮工程において発生するアンモニア蒸気及びアンモニア含有排水をゼロにする事ができた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の方法で得られたリジン発酵液を用い、同様に吸着を行い、3.4% アンモニア水及び 10.5% 塩化アンモニウム溶液の 1:1 (V) 混合液を用いて吸着リジンの溶離を行い、樹脂溶離液 300 ml を得た。この時のリジン濃度は 6.3% (w/w) であり、アンモニア濃度は 1.7% (w/w) であり、pH は 9.5 であった。

この溶離液をアンマーク精糖㈱ (DDS) 社製逆浸透膜 HR-95 (平膜型  $0.0025 m^2$ ) を装架した逆浸透装置により、温度 40℃、圧力 40 kg/cm<sup>2</sup> で 25 時間濃縮を行った。

濃縮倍率 3.5 倍になった所で、濃縮液 8.5 ml 透過液 21.3 ml を採取し分析したところ表 3 の結果を得た。

表 3

	リジン濃度 % (w/w)	アンモニア濃度 % (w/w)	pH
透過液	0.4	0.5	10.1
濃縮液	21.1	4.7	9.3

すなわち、アンモニア阻止率は79%、リジン阻止率は95%であり、他の陽イオン ( $K^+$ ,  $Ka^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) は99%以上阻止されていた。

特許出願人 味の素株式会社

表 3

	リジン濃度 % (w/w)	アンモニア濃度 % (w/w)	pH
透過液	0.4	0.5	10.1
濃縮液	21.1	4.7	9.3

すなわち、アンモニア阻止率は79%、リジン阻止率は95%であり、他の陽イオン( $K^+$ ,  $K_2^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ )は99%以上阻止されていた。

特許出願人 味の素株式会社

